

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **01076927 A**

(43) Date of publication of application: **23 . 03 . 89**

(51) Int. Cl

C03B 37/014
G02B 6/00

(21) Application number: **63034591**

(22) Date of filing: **16 . 02 . 88**

(30) Priority: **16 . 02 . 87 JP 62 34769**
 16 . 02 . 87 JP 62 34770
 16 . 02 . 87 JP 62 34771
 16 . 02 . 87 JP 62 34772
 11 . 06 . 87 JP 62144035
 15 . 06 . 87 JP 62148769

(71) Applicant: **SUMITOMO ELECTRIC IND LTD**

(72) Inventor: **KYODO TSUNEHISA**
 ISHIGURO YOICHI
 TSUCHIYA ICHIRO

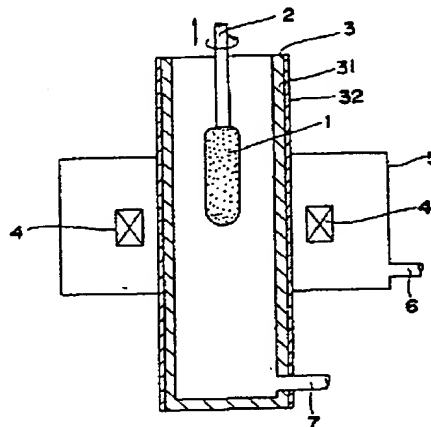
(54) HEATING OVEN FOR OPTICAL FIBER PARENT GLASS AND ITS PRODUCTION

(57) Abstract:

PURPOSE: To increase the durability of the heating oven by forming the inner layer of the core tube of a heating oven for doping a porous glass parent material with fluorine and clarifying it.

CONSTITUTION: A heating oven for making an optical fiber glass parent material by heat-treating a porous glass parent material of quartz soot for optical fibers is provided with a core tube 3 inside the heaters 4 and 4 for separating the heated atmosphere from the heaters 4 and at least the inner layer 31 of the core tube 3 is made of high-purity carbon. For example, the core tube 3 is preferably composed of carbon inner tube 31 and the silicon carbide covering tube 32.

COPYRIGHT: (C)1989,JPO&Japio



⑫ 公開特許公報(A)

昭64-76927

⑬ Int. Cl.

C 03 B 37/014
G 02 B 6/00

識別記号

3 5 6

庁内整理番号

Z-8821-4G
A-7036-2H

⑭ 公開 昭和64年(1989)3月23日

審査請求 未請求 請求項の数 21 (全20頁)

⑮ 発明の名称 光ファイバ用ガラス母材の加熱炉および製法

⑯ 特 願 昭63-34591

⑰ 出 願 昭63(1988)2月16日

優先権主張 ⑱ 昭62(1987)2月16日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 昭62-34769

㉑ 昭62(1987)2月16日 ㉒ 日本(JP) ㉓ 特願 昭62-34770

㉔ 発 明 者 京 藤 倫 久 神奈川県横浜市栄区田谷町1番地 住友電気工業株式会社
横浜製作所内

㉕ 発 明 者 石 黒 洋 一 神奈川県横浜市栄区田谷町1番地 住友電気工業株式会社
横浜製作所内

㉖ 発 明 者 土 屋 一 郎 神奈川県横浜市栄区田谷町1番地 住友電気工業株式会社
横浜製作所内

㉗ 出 願 人 住友電気工業株式会社 大阪府大阪市東区北浜5丁目15番地

㉘ 代 理 人 弁理士 青 山 葆 外1名

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

光ファイバ用ガラス母材の加熱炉および製法

2. 特許請求の範囲

1. 石英系ガラス微粒子体から成る光ファイバ用多孔質ガラス母材を、フッ素化合物を含む気体雰囲気中で加熱処理することにより、フッ素添加および透明化して光ファイバ用ガラス母材とする加熱炉であって、発熱体および発熱体の内側に配置されて加熱雰囲気と発熱体とを隔離する炉心管を有して成り、炉心管の少なくとも内層が、高純度カーボンから形成されていることを特徴とする光ファイバ用ガラス母材の加熱炉。

2. 炉心管は、高純度カーボンから形成された内層および炭化ケイ素から形成された外層から成る特許請求の範囲第1項記載の加熱炉。

3. 炉心管は、炭化ケイ素から成る本体およびその内壁に被覆された高純度カーボン層から成る特許請求の範囲第2項記載の加熱炉。

4. 炉心管は、高純度カーボンの本体およびそ

の外壁に被覆された炭化ケイ素層から成る特許請求の範囲第2項記載の加熱炉。

5. 炉心管は、石英ガラス製本体およびその内壁に被覆されたカーボン層から成る特許請求の範囲第1項記載の光ファイバ用母材の加熱炉。

6. 石英ガラス製本体に含まれる銅不純物の量が、0.5 ppm以下である特許請求の範囲第5項記載の加熱炉。

7. カーボン層の厚さが、0.01~500μmである特許請求の範囲第5項記載の加熱炉。

8. カーボン層がCVD法またはプラズマCVD法により形成されたものである特許請求の範囲第5項記載の加熱炉。

9. 炉心管は、取り外し可能に接続された上部、中央部および下部から成り、該中央部の少なくとも内層は高純度カーボンから形成され、該上部および下部は耐熱耐蝕性材料から形成されている特許請求の範囲第1項記載の加熱炉。

10. 炉心管の中央部全体が高純度カーボンから形成されている特許請求の範囲第9項記載の加

熱炉。

11. 該中央部を形成するカーボンの純度が、全灰分20ppm以下である特許請求の範囲第10項記載の加熱炉。

12. 炉心管の上部および下部が、共にカーボンから形成されている特許請求の範囲第9項記載の加熱炉。

13. 炉心管の上部および下部が、共に石英から形成されている特許請求の範囲第9項記載の加熱炉。

14. 加熱炉がさらに、多孔質ガラス体を収納し且つ炉芯管に出し入れするための前室を有する特許請求の範囲第1〜13項のいずれかに記載の加熱炉。

15. 前室は800℃に加熱すること及び 10^{-4} トル以下に減圧することが可能である特許請求の範囲第14項記載の加熱炉。

16. 石英系ガラス微粒子体から成る多孔質ガラス母材を、少なくとも内層がカーボンから形成されている炉心管を有する加熱炉中、フッ素添加

造方法。

21. 塩素系ガスとして、 CCl_2 または CCl_4 を使用する特許請求の範囲第20項記載の光ファイバー用ガラス母材の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、光ファイバ用母材の加熱炉および製法に関し、更に詳しくは、石英系ガラス微粒子体から成る多孔質ガラス母材を加熱し、フッ素添加および透明化する為の加熱炉および方法に関する。本発明の加熱炉は、ガラス母材に対する不純物元素の混入を防止することができ、かつ耐久性の優れたものである。

[従来の技術]

光ファイバ用母材を大量生産する一般的な方法として、VAD(Vapor Phase Axial Deposition)法が知られている。VAD法は、回転する出発部材、例えばガラス板あるいはガラス棒の上に、脱水素炎中で生成したガラス微粒子を堆積させて円柱状の多孔質母材(スート母材)をつくり、この多

孔としてケイ素フッ化物および炭素フッ化物から選ばれた少なくとも1種のフッ化物を含む気体雰囲気中で加熱処理することにより、フッ素を添加し、同時にまたはその後、ガラス微粒子体を透明化することから成る、光ファイバ用ガラス母材の製造方法。

17. 炉心管の外壁部が、気体透過性の小さい耐熱材料でコートされている特許請求の範囲第16項記載の光ファイバ用ガラス母材の製造方法。

18. 該耐熱性材料の窒素透過率が、 $10^{-4} \text{cm}^3/\text{sec}$ またはそれ以下である特許請求の範囲第17項記載の光ファイバ用ガラス母材の製造方法。

19. フッ素を添加する前に、ガラス微粒子体が實質的に収縮しない温度範囲で多孔質ガラス母材を乾燥する特許請求の範囲第16〜18項のいずれかに記載の光ファイバ用ガラス母材の製造方法。

20. 多孔質ガラス母材の乾燥を、塩素系ガスを含んだ不活性ガス雰囲気下で行う特許請求の範囲第19項記載の光ファイバ用ガラス母材の製

造方法。多孔質母材を焼結して透明な光ファイバ用ガラス母材を製造する方法である。

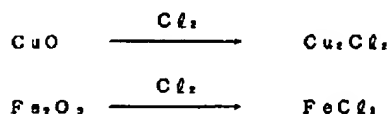
VAD法において多孔質母材を焼結し、透明ガラスにするには、母材を、不活性気体(例えばヘリウムまたはアルゴンガス)雰囲気中で1600℃以上に加熱する必要がある。母材の焼結に用いる加熱炉としては、通常カーボン発熱体を有する加熱炉が用いられている。かかる加熱炉を用いた焼結に際して特に留意しなければならない点は、銅や鉄などの遷移元素の混入並びに水分の混入の防止である。遷移元素がガラス母材に1ppb以上混入すると、得られる光ファイバの損失波長特性が全波長にわたり著しく損われる。また、水分が母材に0.1ppm以上混入すると、得られる光ファイバの長波長域における特性が損なわれる。

そこで、通常、透明化前にまたは同時に多孔質母材を脱水することが行なわれる。脱水処理として、多孔質母材を塩素系ガス、フッ素系ガスを添加した不活性ガス雰囲気中で高温加熱する方法が知られている。フッ素系ガスを使用する場合は、

多孔質母材の脱水を行うのみならず、同時にガラス母材にフッ素を添加する効果をも有している。多孔質母材中にフッ素を添加すると、光ファイバには必須である屈折率分布の調整ができるという利点がある。尚この点に関しては特公昭55-15682号および特開昭55-67533号に説明されているが、これらに付いては後述する。

上記フッ素系ガスを用いた処理は、通常透明化と同時にまたは前工程として加熱炉内で行われる。加熱炉には、母材の加熱処理中に発生する水分や酸素によりカーボン発熱体が消耗するのを防ぐため、カーボン発熱体と施結雰囲気とを隔離する炉心管が設置されている。炉心管として、従来アルミナ製のものが使用されていた（例えば、特公昭57-40096号公報および米国特許第4,338,111号参照）。しかし、アルミナ製の炉心管を用いると、アルミナの中に含まれるアルカリ成分が高温で加熱雰囲気へ飛散し、これが多孔質母材表面に付着し、クリストライト層を形成するという問題があった。

しかし、石英ガラスに銅や鉄が含有されていると、脱水処理雰囲気中の塩素系ガスと銅または鉄とが下式に示す様に、容易に化学反応して揮散性の塩化物を生成し、多孔質母材に侵入して、最終的に得られる光ファイバの損失特性を著しく損なうという新たな問題も生じている。



更に、高温下において、銅は容易に石英ガラス中に拡散する性質があるため、加熱炉本体や発熱体から揮散する銅が炉心管を透過し、ガラス母材中に混入するという問題もある。

更に、フッ素系ガスは高温で分解もしくは反応し、 F_2 ガスや HF ガスを生成する。これらのガスは、次式のように石英ガラスと反応して SiF_4 ガスを生成し、この反応により石英ガラスがエッチングされる。



そこで、炉心管として石英ガラス製のものが実用化されつつある。石英ガラス製炉心管の使用は、アルミナ管の使用に比し、下記の利点を有する。

①機械的加工精度が良く、このため雰囲気気密性が保たれ、スート母材の脱水が有効に行なわれる。

②鉄やアルカリ等の不純物が殆んど含まれておらず、アルミナ管に比し高純度である。

③これを用いて得られたガラス母材は、アルカリにより表面失速を起こさない。

④熱的な破損（サーマルショックによる破損）がない。

⑤フッ素系ガスを用いた場合に、 AlF_3 等の不純物ガスの発生がない。但し、 SiF_4 ガスの発生はあるが、ガラス母材への不純物としての悪影響は及ぼさない。

なお、石英ガラス製炉心管を利用した方法については、特公昭58-58299、同58-42136および特開昭60-86049各号公報に詳細に示されている。

このため石英ガラス内部に存在していた銅や鉄が石英ガラスの表面に現われ、多孔質母材へ混入する原因となる。また、エッチングにより石英ガラス製炉心管にピンホールが生じ、外気の混入や雰囲気ガスの炉外への漏出の原因ともなり、製造工程上悪影響を招く結果になる。

加えて、石英ガラス管には高温で変形し易いという重大な問題点が存在する。ちなみに、温度1300℃程度でも長時間保持すると、粘性流動により変形が起きてしまう。また、1150℃以上で長時間使用すると失速を起こし、一度炉の温度を下げると、ガラス層と失速層の間に熱膨張係数差に由来するヒズミが生じ、破壊されてしまうという欠点を有していた。

ところで、光ファイバー用ガラス母材はコア部とクラッド部とからなっており、コア部は中心部にあって、光を伝送し易くするためにクラッド部より屈折率を高くしてある。例えば、第1図(a)および(b)にそれぞれ示されたシングルモードファイバーおよびマルチモードファイバーの構造では、

A部はコア部、B部はクラッド部に相当する。

クラッドとコアとの間で屈折率差を形成するには、コアの屈折率を上げるか、クラッドの屈折率を下げるか、あるいは両者を組み合わせればよい。

なお、本明細書において「屈折率差」は、あるガラスの屈折率と純シリカの屈折率との差である。

コア部の屈折率を上げるには、通常屈折率上昇用ドーパントとして GeO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 などを石英ガラスの合成時に添加して、Ge、Al、Tiなどの原子をガラスに添加する。しかし、上記のような酸化物を添加すると、次のような欠点が生じる。

ドーパント添加量に比例してドーパントに由来する光散乱（レイリー散乱）も増加し、光伝送上好ましくない。またドーパントを多量に添加すると、ガラス母材中に気泡や結晶相が生じる。例えば、 GeO_2 を用いる場合には、 GeO ガスに起因する気泡が生じ易く、 Al_2O_3 を用いる場合には、 Al_2O_3 結晶のクラスターが発生し易い。このような気泡や結晶相は、得られる光ファイバーの光

の散乱（レイリー散乱）は小さくなり、光伝送路として好ましい結果が得られる。

またフッ素は、 GeO_2 などのドーパントに比べ資源的に豊富で、かつ原料の精製が容易である点でも経済的に有利である。加えて、フッ素系ガスは屈折率調整のためのドーパントとしてのみならず、スート母材中に含まれる水分を除去する脱水剤として優れている点もその特徴の一つである。

石英ガラス中にフッ素を添加（ドーブ）する方法としては、すでにいくつかの方法が提案されている。

まず、特公昭55-15682号公報には、ガラスを気相合成する工程において、フッ素系ガスを供給してガラス中にフッ素を添加する方法が記載されている。この方法によれば、確かにガラス中にフッ素が添加されるものの、ガラスの堆積効率およびフッ素の添加効率（ドーピング収率）が共に低いという欠点がある。

その理由は、酸水素炎を用いる火炎加水分解法では、火炎中に存在する水分とフッ素系ガス、た

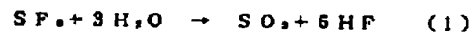
伝送特性にとって、また強度にとって好ましくない。

それ故、コア部のガラス組成は、純石英ガラスとするか、できる限りドーパント量を少なくした石英系ガラスとすることが好ましいことが理解できよう。

コア部にドーパントを添加することに伴う上記の種々の問題を克服し、かつコア部とクラッド部との間に屈折率差を形成する方法の一つとして、屈折率を下げる作用を有するフッ素をクラッド部の石英ガラスに添加した光ファイバー用ガラス母材が提案されている。

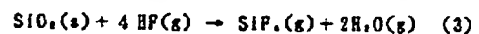
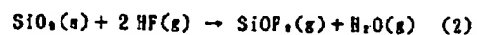
フッ素をドーパントとして用いることの利点の一つとしては、クラッド部の屈折率を純石英の屈折率より低くできるので、純石英もしくは少量のドーパントを添加した石英系ガラスからコア部を形成できる点が挙げられる。第2図は、クラッド部にフッ素を添加した石英系ガラスファイバーの構造を示すものである。このような構造とすると、光の通る部分であるコアでのドーパントに由来す

例えばSF₆が、反応式(1)：



に従って反応して、フッ化水素（HF）ガスを生じるためと考えられる。生成したHFガスは安定であるが、高温下では水分のある限り、殆どどのフッ素系ガスもHFガスに変換されてしまい、わずかに残されたフッ素系ガスのみがドーパントとして利用できるにすぎない。

さらに、HFは、ガラス、特に石英を侵食する作用があり、火炎中に生成したガラス微粒子と容易に下記反応式(2)および(3)に従って反応し、生成ガラス微粒子が消耗されてスートの堆積効率が低下する：



[式中、(s)は固体を、(g)は気体を示す。]

従って、フッ素系ガスの添加量を増やすとスートの堆積速度はかえって低下してしまうことになる。

次に、特開昭55-67533号公報には、火

炎加水分解法でガラス微粒子を合成し、堆積させてスート母材を作製し、得られたスート母材をフッ素ガスを含む雰囲気中で熱処理することによりフッ素をスート中にドーブし、これによりフッ素が添加されたガラス母材を得る方法が示されている。

しかし、この方法もいくつかの不都合な問題を有している。該公開公報に記載の方法の一つの態様では、スート母材をフッ素系ガスを含む雰囲気中で1000℃以下の温度で処理しているが、フッ素添加の速度が遅く、さらに時として、得られたファイバー中にCuやFeが存在することがあった。CuやFeは伝送損失増加の原因となる吸収損失を起すことが知られている。

さらに、スート母材を、1400℃以上の温度でフッ素系ガスを含むガス雰囲気中で処理することも記載されているが、得られたガラス母材の表面はエッチングされ、雰囲気を保つための炉心管、たとえば石英製炉心管もエッチングで著しく損傷される場合があった。このようなエッチングは、炉心管中の不純物がスート母材中へ混入するのを

で内装することで防止できるものの、炉の製作費が高くなり、経済的でない。炉心管のエッチングについては、スート母材や炉内に水分がない様に充分乾燥させた後、SiF₄を炉内に送り込む必要があり、気密な設備や慎重な操作を要する。

ところで、フッ素系ガスや塩素系ガスと反応し難い材料としてはカーボンが考えられる。カーボンは、石英と反応し易いガスであるSF₆、C₂F₆、CF₄などとも反応しない。もちろんSiF₄とも反応しない。

事実、特公昭56-28852号公報に於て、具体的な実施例は開示していないものの、カーボン炉心管がF₂ガスなどのフッ素系ガス雰囲気中使用できることを示している。

しかしながら、カーボンには次のような欠点がある：

(1)カーボンは微細な気孔を持っているため、気体を容易に透過する。ちなみに、カーボンについての窒素の透過率は、石英ガラスに比べて10⁶倍も大きい。

促進する！因ともなっていたと考えられる。

さらに、上記方法で得られる光ファイバーでは、水酸基による吸収損失が経時変化し、温度が高くなるとこの吸収損失増大が著しくなる、という問題点も有している。

上記問題点を解決する為、特開昭60-239337号公報には、フッ素系ガスとしてSiF₄を用いる方法が開示されている。

SiF₄は、スート母材および石英ガラス製炉心管をエッチングしない唯一のフッ素系ガスであり、石英ガラス製炉心管のエッチングによる破損を発生させない。

しかしながら、かかる石英ガラス製炉心管は、上述のような欠点に加え、次のような欠点も有している。すなわち、アルカリ、銅などの不純物を透過する、わずかな水分でも存在すると水分がSiF₄と反応してHFを生成し、これが石英ガラス製炉心管をエッチングするので、炉心管材料内に存在する不純物がスート母材を汚染する可能性がある。不純物の透過は、炉全体を高純度の材料

(2)カーボンは酸化され易く、400℃以上で酸素と容易に反応してCO、またはCOガスとなってしまう。

酸化を防止する為、カーボン炉心管の内壁に、SiC、Al₂O₃、BNなどのセラミックス層を形成する方法が考えられた。事実、セラミックス層は酸化防止の役目を果たすものの、塩素系ガスおよびフッ素系ガスの少なくとも一方と反応してしまう不具合がある。この反応により生じた不純物は、スート母材を失透させたり、スート母材内に気泡を発生させる。

F₂ガスは、炭素や窒素を析出させる恐れはないものの、水分と爆発的に反応するので、フッ素ドーブ用ガスとして使用するのはいましくない。

上記のように、カーボンはガス透過性の極めて大きな素材のため、壁を通してガスの出入りがあり、外気の水分が壁を通して侵入する。その為、得られるガラス母材は、多くの水分、すなわち水酸基を含む。またCl₂、SiF₄などのガスが逆に壁を通して炉外へ放出され、作業環境を悪くする

恐れがある。また、系外からの不純物（たとえば、Cu、Feなど）の侵入の恐れもある。カーボンの厚みを厚くすることで、これら欠点はかなり改善されるものの、完全とは言いがたい。

以上のように、従来法によるクラッド部の石英ガラスへのフッ素添加には、種々の困難な問題があった。

[発明の目的]

本発明は、このような現状に鑑み、光ファイバ用母材の脱水、透明化、フッ素添加処理に使用される従来の炉心管の問題点を解決し、寿命の長い耐久性のある光ファイバ用母材の加熱炉を提供し、更に炉心管への大気の混入を防止した長寿命の加熱炉を提供しようとするものである。

[発明の構成]

本発明者らは、上記問題点を解決すべく鋭意研究の結果、炉心管の内壁をカーボン層とした炉心管を使用すれば高温下で、フッ素系ガス、塩素系ガスなどの腐食性ガスを用いても炉心管の劣化はないことを見出した。これは、内壁がカーボン

へコアとなるガラスロッドを挿入し、最終的にガラス母材を製造する。

2. ガラスコアの周囲にガラス微粒体を堆積させたスート母材。

3. ガラスコアの周囲に予めクラッドの一部となるガラス層を形成した上にガラス微粒子体を堆積させたスート母材。

本発明の第1の態様では、炉心管は、カーボンから形成された内層および炭化ケイ素から形成された外層から成る。好ましい実施態様の1つとしては、耐熱炉心管として外壁に炭化ケイ素を被覆したカーボン炉心管、または内壁にカーボンを被覆した炭化ケイ素炉心管が挙げられる。

カーボンの純度は、一般に全灰分が50 ppm以下、好ましくは20 ppm以下である。例えば全灰分が1000 ppmであるカーボンは、鉄または銅などの不純物の面から、本発明の炉心管には使えない。全灰分が20 ppm以下のカーボンに含まれる不純物およびその量は、次表の通りである。

第1表

で被覆されているから、フッ素系ガス、塩素系ガスとの反応が起きないためであり、従来の炉心管に比べ、寿命が著しく長くなることを見出した。

すなわち、本発明の要旨は、石英系ガラス微粒子体から成る光ファイバ用多孔質ガラス母材を、フッ素化合物を含む気体雰囲気中で加熱処理することにより、フッ素添加および透明化して光ファイバ用ガラス母材とする加熱炉であって、発熱体および発熱体の内側に配置されて加熱雰囲気と発熱体とを隔離する炉心管を有して成り、炉心管の少なくとも内層が、高純度カーボンから形成されていることを特徴とする光ファイバ用母材の加熱炉に存する。

本発明において、石英系ガラス微粒子体から成る多孔質ガラス母材（以下、「スート母材」とも言う。）には、典型的には、次のような構造のスート母材が含まれる。

1. 母材全体がガラス微粒子体からなるスート母材または中空のスート母材。前者の場合、スート母材を透明化した後、中心部に孔をあけ、そこ

B	< 0.1 ppm	Ca	< 0.1 ppm
Mg	< 0.1 ppm	Ti	< 0.1 ppm
Al	< 0.1 ppm	V	< 0.1 ppm
Si	< 0.8 ppm	Cr	< 0.1 ppm
P	< 0.2 ppm	Fe	< 0.1 ppm
S	< 0.1 ppm	Cu	< 0.1 ppm
Ni	< 0.1 ppm		

炭化ケイ素としては、鉄含有量が好ましくは数ppm以下、銅含有量が1 ppm以下のものが好ましく用いられる。

本発明の炉心管を用いた場合に、フッ素添加の為に使用されるフッ素系ガスとしては、ケイ素フッ化物（たとえばSiF₄、SF₆など）、炭素フッ化物（たとえばCF₄、C₂F₆、C₃F₈、CCl₂F₂）などが好ましく、就中、SiF₄が特に好ましい。酸素を含むフッ素化合物は好ましくない。

炭化ケイ素またはカーボンの被覆には、気相反応による膜形成方法、例えば、プラズマCVDコート、化学的なCVDコートなどが、高純度かつ緻密な膜を形成できるので好ましい。

ここで、本発明の基礎となった実験および概念について説明する。言うまでもないが、以下に述べる概念は、本発明に有効な実験による知見を得て、初めて説明できたものであって、予め容易に類推できるものではなかった。

耐熱性の検討

実験1:

内径100mm、長さ300mm、厚さ2mmの石英ガラス製炉心管を1500℃で加熱し、1昼夜この温度に保持したところ、炉心管は伸び、長さ400mmになってしまった。

実験2:

内表面に0.5μm厚の緻密なカーボン層を被覆した、実験1の炉心管と同じ寸法の炭化ケイ素炉心管を用い、実験1と同様に加熱したところ、炉心管の伸びは全くみられなかった。

実験3:

実験1と同じ炉心管を、1日毎に室温から1500℃に3時間かけて昇温、さらに1500℃から室温まで降温するテストを繰り返したところ、

例6と同様の酸化実験を行なったところ、外壁各所に酸化された跡がみられた。

耐蝕性の検討

実験8:

炉内を、 Cl_2 および SF_6 各10モル%混合したヘリウム雰囲気とする以外は実験6と同様に加熱処理したところ、炉心管の内外壁の腐食は全くみられなかった。また、炉壁を通しての Cl_2 、 SF_6 ガスのリークもみられなかった。これは炭化ケイ素被覆が緻密で、ガスのリークを抑えたためである。

実験9:

炭化ケイ素被覆のないカーボン炉心管を用いて実験8を繰り返したところ、外壁の酸化は激しく、しかも、 Cl_2 、 SF_6 ガスの炉壁を通してのリークがみられた。

実験10:

炉心管の外壁に炭化ケイ素を被覆するかわりに内壁に炭化ケイ素を被覆した炉心管を用いて実験8を繰り返したところ、内面の炭化ケイ素被覆は

20日後に炉心管は失速による破壊を起こした。

実験4:

実験2と同じ炉心管について実験3と同じ昇温テストを行ったところ、20日間経過後も全く問題はなかった。

実験5:

外壁に200μm厚の炭化ケイ素層を有する内径110mm、長さ300mm、厚さ6mmのカーボン炉心管を用いる以外は実験1と同様に加熱試験を行なったところ、炉心管の伸びは全く見られなかった。

耐酸化性の検討

実験6:

外壁を200μmの炭化ケイ素で被覆した内径100mm、長さ300mm、厚さ5mmのカーボン管を用い、炉心管内をヘリウムガス雰囲気、炉心管外壁全体を大気に導した。1500℃の加熱下、3時間放置しても外壁の酸化はみられなかった。

実験7:

炭化ケイ素被覆の厚みを5μm程度として実験

反応して揮散し、しかも、外壁も酸化していた。

実験11:

内面を1μm程度の厚みのカーボンで被覆した、内径100mm、長さ300mm、厚さ5mmの炭化ケイ素炉心管を用い、実験8と同様の耐蝕実験を行なったところ、同様の結果が得られた。

以上の実験1~11から、次のことが明らかになった。

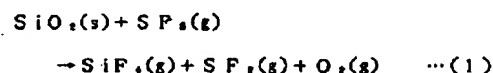
i) カーボン炉心管および炭化ケイ素炉心管は、純粋な石英ガラス製管に比べ、極めて高温に耐え得る。

ii) さらにフッ素系ガスを使用する場合、カーボン層を内面に被覆した炭化ケイ素炉心管は、エッチングされない、また、外面に炭化ケイ素被覆を施したカーボン炉心管も同様である。

この実験に基づき、炉心管の中で多孔質母材を1500℃以上の高温で加熱処理する際に用いる炉心管としては、内面にカーボン層を有する耐熱炉心管を用いることが適しており、特に、フッ素系ガスを使用する場合にはそうであることが判っ

た。また、このような知見は、以下のように説明できる。

石英ガラス(SiO_2)を有する炉心管や多孔質母材と SF_6 との下記(1)式の反応は、炉心管をエッチングする。



ただし、sは固体を、gは気体を表す。

一方、カーボンは SF_6 と反応せず、従って SF_6 はカーボンをエッチングしない。

炭化ケイ素を本体とする炉心管の場合、本発明に従って内壁に被覆されるカーボン層の厚みは、約 $0.01 \sim 500 \mu\text{m}$ 程度で十分に目的を達成できる。内壁表面にカーボン層を形成する方法は、特に限定されることはなく、公知のカーボン形成手段によればよい。例えば、被被覆用の管を温度 $1200 \sim 1500^\circ\text{C}$ に加熱し、該管内に CH_4 または C_2H_2 の蒸気をアルゴンガスと混合して流し、該管内壁に析出させる方法(CVD法)を用いる方法などが知られている。この場合には、1回

リウム等)の導入口である。31'は炭化ケイ素炉心管本体、32'はカーボン被覆層である。

本発明の第2の態様では、炉心管は、石英ガラス製本体およびその内壁に被覆されたカーボン層から成る。

この第2の態様を、図面に示す実施例に基づいて詳細に説明する。

本加熱炉の概略断面図を第5図に示す。加熱炉本体5の内側に、発熱体4が設けられると共に、炉体中心に炉心管3が設けられる。

該炉心管3の本体は、石英ガラス管により形成され、その内周壁にカーボン層33がコーティングされている。

カーボンをコーティングする方法は、上記第1の態様の場合と同様の方法が採用できる。

上記カーボン層33の厚みは、 $0.01 \sim 500 \mu\text{m}$ 程度が好ましい。 $500 \mu\text{m}$ 以上の層厚になると、剥離し易く、また $0.01 \mu\text{m}$ 以下の層厚では、カーボン層形成により効果が充分ではない。

カーボン層の代わりに石英ガラスより融点が高

当りの析出厚は $0.2 \mu\text{m}$ 前後とすることが、表面割れや剥離を防止する意味から好ましく、例えば $100 \mu\text{m}$ 厚さに形成するには500回繰り返せばよい。

SiC被覆の厚さは、一般に $10 \sim 300 \mu\text{m}$ 、好ましくは $50 \sim 250 \mu\text{m}$ である。

上記の本発明の第1の態様の加熱炉を第3図および第4図に示す。

第3図は、本発明の第1態様の、光ファイバ用母材の加熱炉の一例を示す概略断面図である。第3図中、1は多孔質母材、2は支持棒、3は炉心管、4は発熱体、5は炉本体、6は不活性ガスの導入口、7は雰囲気ガス(例えば SF_6 、ヘリウム等)の導入口である。31はカーボン炉心管本体で、32は炭化ケイ素被覆層である。

第4図は、本発明の第1態様の加熱炉の別の例の概略断面図である。

第4図中、1はスート母材、2は支持棒、3は炉心管、4は発熱体、5は炉本体、6は不活性ガスの導入口、7は雰囲気ガス(例えば SF_6 、ヘ

リウム等)の導入口である。31'は炭化ケイ素炉心管本体、32'はカーボン被覆層である。

炭化物: SiC 、 WC 、 TaC

窒化物: AlN 、 TiN 、 ZrN 、 BN 、 TaN

酸化物: Al_2O_3 、 CaO 、 ZrO_2 、 ThO_2

硼化物: SiB 、 TaB 、 ZrB

一方、上記炉本体5の側端には、アルゴン、窒素等のシールドガスを導入する供給口6が設けられる。また、該炉心管3の下端には、ヘリウム、アルゴン、窒素、フッ素化合物等の処理用ガスを導入する供給口7が設けられる。該炉心管3の上方には、支持棒2により多孔質母材1が吊り下げられている。

上記構成において、カーボン層33が内張りされた石英ガラス製炉心管は、アルミナ管やカーボン管に比べ緻密であり、しかも、熱膨張係数が小さく熱履歴による破壊の虞がなく耐久性に優れる。

石英ガラス自体に含まれる不純物が拡散して母材に混入するのを防止するため、炉心管本体は、できるだけ高純度で透明な石英ガラスから作るのが望ましい。その純度としては、 CuO に換算して銅が0.5 ppm以下、 Fe_2O_3 に換算して鉄が1 ppm以下であるのが望ましい。特に銅分を除去した透明石英ガラスが適している。

ところで、銅、鉄および水等の不純物はカーボン層33を透過できないため、本発明の石英ガラス製炉心管においては、外部の炉本体5や発熱体4から拡散されるこれら不純物はこのカーボン層33により遮蔽され、炉心管3内部に侵入することがない。従って、光ファイバ母材に対する不純物の混入を確実に防止することができる。

更に、上記石英ガラス管はその内周壁がカーボン層4により内張りされているので、フッ素化合物を含むガス雰囲気でも多孔質母材を焼結する場合でも、腐食を防止することができる。因にHF溶液による石英ガラスとカーボンとのエッチング効果を次表に示す。

表

	石英ガラス	カーボン
エッチング厚さ ($\mu/\text{cm}^2\text{日}$)	-0.1	0

(注) 46% HF 溶液に常温下7日間浸漬した場合の重量変化により測定

上記表から明らかなように、カーボンは顕著な耐蝕性を有する。従って、石英ガラス材中に存在する銅や鉄、さらに水が表面に露出して不純物混入の原因となる虞れがなく、一層高純度のガラス母材を得ることができる。

本発明の第3の態様では、炉心管は、取り外し可能に接続された上部、中央部および下部から成り、少なくとも該中央部は高純度カーボンから形成され、該上部および下部は耐熱耐蝕性材料から形成されている。

以下、この第3の態様を図面に示す例に基づいて詳細に説明する。

本加熱炉の概略断面図を第6図に示す。加熱炉本体5の内側に、発熱体4が設けられると共に、

炉体中心に炉心管3が設けられる。

該炉心管3は、上部34、中央部35および下部36から成り、それぞれは適当な手段、例えばネジ止めなどにより取り外し可能に接続されている。炉心管中央部35は、高純度のカーボンにより形成される。カーボンの純度は、第1の態様で用いたカーボンと同様である。

炉心管の上部34および下部36は、中央部35ほど高温とはならないので、中央部35ほど純度を上げる必要はなく、耐熱・耐腐食性さえあればよい。従って、上部34および下部36は、高純度カーボンで形成してもよいが、経済的には通常のカーボンで作るのが好ましい。また、上部34および下部36は、一般に1000℃以下にしか加熱されないため、フッ素系ガスによる腐食に弱い石英材を使用しても良い。但し、この場合も鉄および銅、特に銅の純度は留意を要し、0.1 ppm以下であることが望ましい。

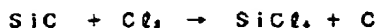
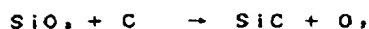
中央部が高純度カーボンから作られた本発明の炉心管は、雰囲気ガスが酸素を含まなければ、ハロゲ

ン系ガスと全く反応しないので好適であり、しかも該群の耐熱性を有している。

しかし、多孔質母材を処理する際、母材に吸蔵され水分、および系外より侵入してきた水分や酸素ガスにより、高温にさらされる中央部35のカーボンが、長時間使用していると消耗することがある。また、以下に記載する多孔質母材の処理に伴う熱膨張の原因から、カーボン内壁が劣化しやすい。

すなわち、多孔質母材より離脱した SiO_2 粉がカーボン内壁に付着し、カーボンと反応して SiC を形成し、その際、生成した酸素がさらにカーボンと反応して CO を形成する。形成された SiC は、脱水時に使用する還元ガスと容易に反応する。このようにして、カーボン内壁は、 SiO_2 粉と反応を起こし消耗していく。

これらの反応は、下記の一連の式で示すことができる。



従って、中央部のカーボン材は、長時間使用した場合、取り替える必要がある。

これに対して、炉心管の上部および下部は、さほど消耗されていないので、炉心管が本発明のように3段構造となっていると、消耗した中央部だけ取り替えることができ、好ましい。

またカーボンは、多孔質なので、使用に際しては予め高温で充分吸着水分を除去する必要がある。それ故、吸着水分除去の点から、カーボン炉心管の取り替え頻度は少ない方がよい。本発明では、中央部が消耗しても、炉心管の上部および下部は引き続き使用できるので、これら部分の吸着水分を除去する必要がなく、好ましい。このように経済性以外にも炉心管を3段の構造にする利点がある。

先に述べたように、炉心管の上部34および下部38は、カーボンの様な多孔性物質を避け、石英を有する。

このように、加熱炉はたとえば第6図及び第7図に示すように構成されているので、ガラス体を出し入れする時に、炉心管内に大気（作業室の雰囲気）が混入する。

第8図は、大気の混入量を測定した実験に使用する装置の概略図であるが、この装置は炉心管101、バージガス入口102、ガス採取管103、酸素濃度測定装置104及びポンプ105を有する。炉心管101の内径は150mmであり、ガス採取管の先端は炉心管の開口部より1m入った点に固定した。結果を第9図のグラフに示す。炉心管中に大気が混入しており、バージ窒素ガス流量を増やしたとしても大気混入を防止することは不可能であることがわかる。

このような大気の混入があると、次の様な問題を生じる。第1に、炉心管内が大気中のダストにより汚染される。ダストは、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 等で構成されており、このうち Al_2O_3 は母材失速の、 Fe_2O_3 はロス増加の原因となる。

英ガラスなどで作ってもよい。特に、銅および鉄などの不純物を含まない高純度石英が好ましい。銅などは、600℃以上では CuO などの酸化物蒸気を発生する可能性があり、多孔質母材を汚染するからである。

炉本体5の側端には、アルゴン、ヘリウム、窒素等のシールドガスを導入する供給口6が設けられる。又、炉心管3の下端には、ヘリウム、アルゴン、塩素系ガス、フッ素系ガス等の処理用ガスを導入する供給口7が設けられると共に、放炉心管3の上方には支持棒2を介して多孔質母材1が吊り下げられている。

ところで、一般に加熱炉は、例えば、これまで説明したような第3～6図、あるいは以下に説明する第7図のように構成されている。

第7図は、加圧下又は減圧下で加熱処理を行なう加熱炉の一例を示したもので、炉本体5は压力容器となっている。この加熱炉は、カーボンヒータ4、炉心管3、断熱材4'、炉心管内雰囲気ガス入口6、炉心管内雰囲気ガス出口8及びポンプ

第2に、カーボン炉心管内面の酸化がおこる。カーボン焼成体の酸化では、バインダとして使われているタール及びピッチがまず酸化することが知られている。そのため、残された黒鉛粒子は脱落及び飛散し、炉内を舞う。この粒子が、焼結したガラス母材の表面に付着するので、このガラス母材から作ったファイバには、低強度部分が多く含まれることになる。また当然のことながら、カーボン炉心管の寿命が極端に短くなる。第15図はカーボン炉心管の重量減少を測定した結果を示す。ガラス体取出しを40回行なうとカーボン炉心管は表面より0.4mm酸化消耗したが、これより推定した厚さ1cmのカーボン炉心管の寿命は約2.5ヶ月と短かった。

このような炉心管の酸化を防ぐ方法の一つは、ガラス体の出し入れの温度をカーボンが酸化しない400℃以下とすることである。しかし、この方法では、炉の稼働率が大幅に低下する。また、炉心管内が、大気中のダストで汚染されるのを防がない。このような、炉心管内への大気の混入の防

止は、本発明の第4の態様の加熱炉により達成される。即ち、本発明の第4の態様の加熱炉は、発熱体および炉心管に加え、多孔質ガラス体を収納し且つ炉心管に出し入れするための前室を有する。

前室は800℃に加熱すること及び10⁻³トールに減圧することが可能であることが好ましい。

前室は、高温に耐えかつ不純物を発生しない材料、例えば、石英ガラス、SiC、Si₃N₄、BNからできていることが好ましい。前室は、炉心管と同様の材料からできていてもよく、または異なった材料からできていてもよい。

前室を減圧状態にするためには、ロータリーポンプを使用する。ポンプオイルの逆流を防ぐため、液体窒素トラップをポンプと前室の間に使用することもある。前室の上部には、磁気シールを使った回転導入機構が設けられている。

本発明は、炉心管が高純度カーボンから成る場合に特に有用であるが、炉心管は他の材料、例えば、石英ガラスからできていてもよい。

以下、この第4の態様を、添付図面により説明

3. 上ブタを閉じ、前室内を不活性ガス(N₂又はHe等)で置換する。

4. 前室11と加熱雰囲気とを隔てる間仕切り16を開け、多孔質ガラス母材1をあらかじめ加熱処理温度に保たれた加熱雰囲気へ導入する。

5. 間仕切り16を閉める。

また、本発明の加熱炉から母材を取り出すには、次の様にする。

1. 間仕切り16を開ける。

2. 加熱処理が終わった母材1を加熱雰囲気から前室11へ引上げる。その際、加熱雰囲気の温度は、必ずしも下げる必要はない。

3. 間仕切り16を閉じる。

4. 前室11の上ブタを開け、母材1を取り出す。

本発明の別の要旨は、石英系ガラス微粒子体から成る多孔質ガラス母材を、少なくとも内層がカーボンから形成されている炉心管を有する加熱炉中、フッ素添加剤としてケイ素フッ化物および炭素フッ化物から選ばれた少なくとも1種のフッ化

する。

第10図は、第4の態様の加熱炉の一例を示す概略断面図である。この加熱炉は、第6図に示した加熱炉に前室11を取り付けたものであり、第6図の加熱炉の各部分に加え、前室11、前室ガス出口14、前室バージガス入口15及び間仕切り16を有している。

第11図は、第4の態様に基づく加圧又は減圧下で加熱処理をする加熱炉の一例を示す概略断面図である。この加熱炉は、第7図に示した加熱炉に前室11を取り付けたものであり、第7図の加熱炉の各部分に加え、前室11、ヒータ12、ポンプ13、前室ガス出口14、前室バージガス入口15及び間仕切り16を有する。

第10図の加熱炉へ多孔質ガラス体を挿入するには、次の様にする。

1. 回転・上下動可能なチャックに多孔質ガラス母材1を支持棒2を介して取り付ける。

2. 前室11の上ブタを開け、多孔質ガラス母材1を前室11内に降下させる。

物をを含む不活性ガス雰囲気下で加熱処理することにより、フッ素を添加し、同時にまたはその後ガラス微粒子体を透明化することから成る、光ファイバー用ガラス母材の製造方法に存する。

炉心管としては、先に説明した各態様の本発明の炉心管を使用することができる。

炉心管の加工時の汚染や、吸着したホコリおよび水分を完全に除くため、使用前に、塩素系ガス、特にCl₂を含む雰囲気下で1500℃以上の温度で、カーボン炉心管を数時間空焼きすることが望ましい。空焼きしない炉心管の中でフッ素添加して得たガラス母材から製造される光ファイバーには、水分や不純物に由来する著しい吸収がみられることがある。

さらに、外部からの不純物の浸透を防止する為、炉心管の外壁を耐熱性被覆材で被覆するのが好ましい。被覆材としては、セラミックスまたは金属から選択され、窒素透過率が、10⁻⁶cm³/secのオーダーまたはそれ以下のセラミックスまたは金属が好ましい。セラミックスとしては、先に示し

た炭化ケイ素の他、 Al_2O_3 、BNなどが例示できるが、とりわけCVD法で形成した $\beta-SiC$ が好ましい。炭化ケイ素は、炭素とのなじみが良く、ピンホール、マイクロクラックがなく、高い密度を保つことができる。これは、炭化ケイ素の熱膨張係数が炭素と近いためである。また、炭化ケイ素は、耐熱性、耐湿性の点でも極めて優れている。 Al_2O_3 は、高温下で AlC を形成する恐れがあり、他のセラミックスに比べれば、好ましくない。

金属としては、カーボンとの反応性の無い、たとえば白金、タンタルなどが好ましく用いられ、溶射によりカーボン表面にコーティングされる。カーボンとの反応性が高い金属、たとえばチタン、ニッケルの場合には、カーボン表面に予めセラミックスを積層し、次いでこのような金属を溶射するとよい。

外壁被覆の厚さは、厚ければ厚いほど好ましいが、あまり厚すると、熱履歴により剥離する恐れがあるので、注意を要する。従って、厚さは、材

囲気下で行えばよい。脱水処理温度は、通常 $800^{\circ}C \sim 1200^{\circ}C$ 程度である。

もちろん脱水は、以下にフッ素添加と同時にすることもできるが、上記のような理由および脱水効果の点から、フッ素添加に先立って行うのが好ましい。

SiF_4 によるスート母材へのフッ素添加は、 $1000^{\circ}C$ またはそれ以上の温度、好ましくは $1100 \sim 1400^{\circ}C$ において効率的に行うことができる。フッ素添加は、スート母材の収縮が完了する以前に、充分実施しなければならない。フッ素が十分に添加されない状態で収縮してしまった場合、スート母材全体にフッ素が添加されず、不均一にフッ素添加が行なわれ、フッ素添加量に分布が生じる。

スート母材1は、一般に、火炎加水分解法で製造されたもので、粒径 $0.1 \sim 0.2 \mu m$ のガラス微粒子からなる。

以下、本発明の方法をより詳細に説明する。

スート母材の作製

料にも依存するが、一般に $10 \sim 300 \mu m$ 、好ましくは $50 \sim 250 \mu m$ である。

本発明の方法において用いるフッ素ドーパントの中でも、 SiF_4 が最も適している。 SiF_4 は、3N以上の高純度品であることが好ましい。

SiF_4 はカーボンとは全く反応しないが、スート母材を充分乾燥せずに用いた場合には、フッ素添加時にカーボン炉心管内に発煙を生じることがある。これはスート母材中の水分が、 SiF_4 やカーボンと反応したために生じるものと考えられる。その結果、スート母材上部にカーボン粒子らしき付着物が堆積することがある。これを防止する為、スート母材を、カーボン炉心管内で SiF_4 を添加した雰囲気下に加熱処理する前に、スート母材を乾燥することが好ましい。スート母材の脱水は、スート母材が収縮しない加熱条件で、塩素系ガス、たとえば CCl_4 、 CCl_2 、 S_2Cl_2 などの酸素を含まない塩素系ガス、特に CCl_4 および CCl_2 を、好ましくは10モル%以下の割合で含む不活性ガス（たとえば、アルゴンまたはヘリウム）雰

火炎加水分解反応によって、石英ガラス微粒子体を生成させるには、第12図(a)に示すように、石英製同心多重管バーナー41を用いて、酸素42、水素43と原料ガスとしての $SiCl_4$ または $SiCl_2$ とドーパント化合物（たとえば、 $GeCl_4$ ）との混合ガスを、不活性ガス（たとえば、アルゴンまたはヘリウム）をキャリアーガスに用いて酸素42の中心45に送り込み、反応させればよい。

原料ガスがバーナー41の先端から放散離れた空間で反応するように、遮蔽用として不活性ガスを入口44から流す。スート母材のロッドを得る場合には、回転するシードロッド46の先端から軸方向にガラス微粒子を堆積させる。また、パイプ状スート母材を得る場合には、第12図(b)に示すように、回転する石英棒あるいは炭素棒46の外周部にバーナー47をトラバースさせながらガラス微粒子体を堆積させた後、中心部材46を除去する。なお、46はコア用ガラスロッドでもよく、この場合は中心部材を引抜く必要はない。またバーナー47は複数本使用してもよい。

以上の様にして得られたスート母材は、例えば第13図(a)~(c)に示すような構造を有している。Aはコア部、Bはクラッド部に対応する。

スート母材へのフッ素添加および透明化(焼結)

上記方法で得たスート母材を、たとえば第6図に示すような、外周部を気体透過性の小さい材料で放置した高純度カーボンからなる炉心管(上部および下部フランジ並びに円筒マッフル)内において、ヒータの上部に当たる位置で待機させ、炉心管内を C_2 ガスを添加したヘリウム雰囲気とし、ヒータの温度を上昇させ、1050℃に達した時点よりスート母材を2~10mm/分程度の速度で降下させる。スート母材全体がヒータを通過した後、スート母材の降下を停止し、次に C_2 ガスの供給を止め、代わりに SiF_4 を含むヘリウム雰囲気とした後、ヒータ温度が1650℃に達した時点から、今度はスート母材を4mm/min.の速度で上昇させながら、フッ素を添加すると同時に透明ガラス化する。得られたガラス体の構造は、フッ素が添加されたことでコアおよびクラッド部の屈

あった。また銅に由来する吸収が $1.30\mu\text{m}$ 近傍まで存在したが、この値は従前の吸収に比べると充分低く、その吸収量は $0.8\mu\text{m}$ の波長で2~3dB/kmであった。しかしながら、炉心管の内壁は著しくエッチングされており、耐蝕性のうえで問題のあることが判明した。

実施例2

実施例1と同じ炉心管を用い、炉心管を SiF_4 100%の雰囲気とし、該炉心管内で多孔質母材をフッ素ドーピングすると同時に透明ガラス化した。得られた透明な光ファイバ用母材には、 $\Delta n = 0.7\%$ に相当するフッ素が含まれていた。この光ファイバ用母材を筒状に中ぐりし、クラッド材として単一モード光ファイバを製造した所、不純物に起因する吸収は見られず、 $1.5\mu\text{m}$ の波長域での伝送損失も0.25dB/kmと低かった。

実施例3

第10図の加熱炉を使用した。多孔質ガラス体を前室に入れ、前室の上ブタを閉じ、前室内に窒素ガスを10ℓ/分で10分間流し、前室内を窒素

分率が低下して第14図(a)~(c)の様になる。

次に実施例を示し、本発明をさらに具体的に説明する。

実施例1

$0.5\mu\text{m}$ 厚のカーボンを内装した石英ガラス製炉心管を発熱体により1600℃に加熱し、管内に SiF_4 を50ℓ/分、ヘリウムを5ℓ/分の割合で流し、その中に多孔質母材を、下降速度2mm/分で挿入した。得られた透明ガラス母材を引き続きファイバに紡糸したところ、ファイバの残留水分は0.01ppmであり、銅や鉄に由来する吸収は全くみられなかった。

同じ炉心管を用いて透明ガラス母材の製造を100回繰り返したが、炉心管やカーボン被覆の劣化は全く見られなかった。

比較例1

石英ガラス製炉心管として、1ppmの銅を含みかつカーボン層を有しない石英ガラス管を使用する以外は実施例1と同じ条件でファイバを製造した。得られたファイバの残留水分は0.01ppmで

素ガスで置換した。その後、間仕切りを開け、多孔質ガラス体を前室から炉心管内へ移動させ、間仕切りを閉めた後加熱処理を行ない、透明な光ファイバ用ガラス母材を製造した。母材の取り出し時には先ず間仕切りを開け、ガラス母材を前室に移動させた後に間仕切りを閉め、その後上ブタを開けガラス母材を取り出した。このガラス母材をコア材として光ファイバを作ったところ、0.18dB/km(光波長 $1.55\mu\text{m}$ に於いて)と低ロスであった。

実施例4

実施例3と同様の方法で、多孔質ガラス体の加熱処理を40回行なった。この間のカーボン炉心管の減量は20g(表面より $50\mu\text{m}$ の酸化消耗に相当)であった。この量は、カーボン炉心管が1.5年程度使用可能であることを示している。

実施例5

第11図の装置を使用した。多孔質ガラス体を前室に入れ、前室の上ブタを閉じ、前室内に窒素ガスを10ℓ/分で10分間流し、前室内を窒素

ガスで置換した。その後閥仕切りを開け、多孔質ガラス体を前室から予め1000℃に保たれた炉芯管内へ移動させ、閥仕切りを閉めた。その後、炉体内を10⁻³トルまで減圧し、1600℃まで昇温して、多孔質ガラス体を透明ガラス化し光ファイバ用ガラス母材を得た。この光ファイバ用ガラス母材をジャケット材として光ファイバを作り、引張り試験を行なった。結果(ワイブルプロット)を第16図に示すが、低強度部分は5%と充分小さかった。

実施例6

第11図の装置を使用した。多孔質ガラス体を前室に入れ、前室を窒素ガスで置換した後、閥仕切りを開け、多孔質ガラス体を前室からあらかじめ1000℃に保たれた炉芯管内へ移動させ、閥仕切りを閉めた。炉体内にSiF₄を導入しつつ2 kg/cm²まで加圧し、この雰囲気で多孔質ガラス体を透明ガラス化して光ファイバ用ガラス母材を得た。得られた透明ガラス母材の中には3重量%のフッ素が含有されていた。このガラス母材をク

図に示したものである。炉心管は、外周に厚さ150μmの炭化ケイ素層を被覆したカーボン製のものを使用した。炉心管の内径は150mmφ、外径は175mmで、全長1500mmのものであった。

実施例9

コア部材となる出発部材として、GeO₂17重量%を添加した、直径10mmφの石英ガラスロッドを使用し、その外周部に火炎加水分解反応により、純粋な石英(SiO₂)からなるスートを堆積させ、第13図(a)に示す屈折率差分布を持つスート母材を得た。

スート母材を、まずCl₂1モル%を含んだヘリウム雰囲気下、ヒータ3の上方約5cmの位置に待機させ、ヒータの温度が1050℃に達した時点から、スート母材を3mm/分の速度で下降させ、スート母材全体がヒータ3を通過した後、スート母材の下端がヒータ上方約5cmの位置に達するまで、スート母材を20mm/分で引き上げた。

次に、ヒータの温度を1750℃に上げ、Cl₂の供給を停止し、代わり20モル%のSiF₄をヘ

ラッド材として、SMファイバを作った。波長1.55μmの光でのロス(0.22dB/km)であり、引張り試験によれば低強度部分は5%であった。

実施例7

第11図の装置を使用した。多孔質ガラス体を前室に入れた後、前室内を800℃及び10⁻³トルに1時間保った。閥仕切りを開け、多孔質ガラス体を前室から炉芯管内へ移動させ、閥仕切りを閉めた後加熱処理を行ない、透明な光ファイバ用ガラス母材を製造した。このガラス母材をコア材として光ファイバを作ったところ、0.17dB/km(光波長1.55μmに於いて)と極めて低ロスであった。

実施例8

実施例7と同様の方法で、多孔質ガラス体の加熱処理を40回行なった。この間のカーボン炉芯管の減量は15g(表面より40μmの酸化消耗に相当)であった。この量は、このカーボン炉芯管が2年程度使用可能であることを示している。

以下の実施例において使用した加熱炉は、第6

リウムに添加して炉心管に供給し、スート母材を2mm/分の速度で下降させて、透明ガラス化した。

得られたガラス母材の屈折率差分布は第14図(a)の通りであった。

ガラス母材を、外径125μmφになる様に導引炉内で加熱延伸してファイバ化したところ、光ファイバに含まれるOH量は0.01ppmであり、波長1.30μmでの損失値は0.45dB/kmと充分低損失であった。また、Cu、Feなどの不純物による吸収ピークは全くみられなかった。

実施例10

出発部材として約8mmφの純石英ロッドを用い、実施例9と同様にして、石英ロッド上に純粋なSiO₂からなるスートを堆積させ、第13図(b)に示す屈折率差分布を持つスート母材を得た。

SiF₄のガス濃度を10モル%とする以外は実施例9と同様の方法で、スート母材を加熱処理(脱水、フッ素添加、透明化)した。得られたガラス母材の屈折率差分布は第14図(b)に示す通りであった。

フッ素が添加された部分の組成を赤外分光器で分析したところ、OH基の含有量は0.1ppm以下であった。

実施例11

出発母材として GeO_2 を0~17重量%の範囲で添加した第13図(c)に示す屈折率差分布を有する石英ガラスロッドを使用し、ロッドの外周に火炎加水分解反応により、純粋な SiO_2 からなるスートを堆積させた。その後、実施例9と同様の方法でスート母材の加熱処理を行なった。得られたガラス母材の屈折率差分布は第14図(c)に示す通りであった。

比較例2 (石英ガラス製炉心管の耐熱性)

カーボン炉心管の代わり石英ガラス製炉心管とした以外は実施例9の方法を繰り返して、スート母材を製造したところ、石英ガラス製炉心管が透明化時に引き伸びてしまい、再使用が不可能となった。

比較例3 (石英ガラス製炉心管のエッチング)

比較例2で SiF_4 の替りに SF_6 を用いたとこ

ものであり(たとえば、波長 $1.30\mu\text{m}$ において 0.4dB/km 程度)、OH基による吸収ピークは経時的に変化することがなかった。

一方、実施例13~15で製造したガラス母材から得られた光ファイバーは、OH基を比較的多く含む、そのため、波長 $1.30\mu\text{m}$ における損失も若干高かったが、実用に耐える範囲であった。この事実から、塩素系ガスを添加してガラス母材を脱水した方が、光ファイバーの低損失化には好ましいことがわかる。

本発明の方法においては、フッ素添加処理と透明ガラス化を、独立した工程で、異なる加熱炉または同じ加熱炉を用いて行なってもよい。その場合にも、同様のフッ素添加量および光ファイバー特性を得ることができる。

実施例16

フッ素系ガス添加雰囲気での処理温度とフッ素添加量に対応する屈折率差の関係

第17図に、塩素ガス1モル%および SiF_4 2モル%含んだ不活性ガス雰囲気中に、図の横軸に

ろ、石英ガラス製管が著しくエッチングされ、ヒータ近傍の炉壁にピンホールが生じた。また、得られたガラス母材には、数ppmという大量の水分が存在していた。もちろん、炉心管の引伸びも著しく、再使用は不可能であった。

実施例12 (カーボン炉心管の反復使用)

実施例10と同様の方法でガラス母材を10本製造した。得られた10本のガラス母材の質は同等であった。

実施例13~15

Cl_2 ガスを供給しないことを除いては実施例9~11と同様の方法でガラス母材を製造した。

得られたスート母材およびガラス母材の屈折率差分布は、実施例9~11で製造したスート母材およびガラス母材の屈折率差分布とそれぞれ実質的に同じであった。

ガラス母材から製造される光ファイバーの特性

上記実施例9~11で製造したガラス母材から得た光ファイバーの特性を測定したところ、不純物に由来する吸収増は全くなく、十分に低損失な

示した所定温度でスート母材を3時間保持した結果得られる屈折率差($\Delta n\%$)を示す。この結果より、 $1100\sim 1400^\circ\text{C}$ の温度範囲で、スート母材へのフッ素添加を行うのが効率的であることが判った。

実施例17(1)~(3)

実施例9~11とそれぞれ同様のスート母材3本を作成し(実施例17(1)、17(2)、17(3))、各スート母材を、1モル%の Cl_2 を含むアルゴンガス雰囲気中にて温度 $800\sim 1100^\circ\text{C}$ の範囲で加熱脱水し、次いで、高純度 SiF_4 2.0モル%を含むヘリウム雰囲気中で 1100°C から 1700°C まで昇温して透明化した。

得られた各ガラス母材から製造した光ファイバーの特性を調べたところ、不純物に由来する吸収増は全くなく、十分に低損失なものであり、例えば波長 $1.30\mu\text{m}$ において損失は 0.5dB/km 以下であった。また、OH基による吸収ピークは経時的に変化することはなかった。

実施例18

出発母材として、中心部が純石英からなり、その周りがフッ素を1重量%含有した石英層からなる10mmφのガラス棒を使用し、実施例9と同様の方法にてスタート母材を作成した。

まず、 CF_4 2モル%を添加したヘリウムガス雰囲気中で温度1200℃に加熱したゾーン炉内へ、スタート母材を4mm/分の速度で一方の端より他端に向けて挿入し、次いでSiF₄ 20モル%を添加したヘリウムガス雰囲気中で炉を1650℃に加熱した後、スタート母材を一方の端より他端に向けて4mm/分の速度で挿入して透明ガラス化した。ガラス母材から、光ファイバーを製造した。

得られた光ファイバーの特性を調べたところ、不純物に由来する吸収はなく、十分に低損失であった。例えば波長1.30μmにおいて損失は0.4dB/km以下であった。

【発明の効果】

本発明は不純物、特に鉄、銅や水分の混入しない光ファイバ用母材を、炉心管の消耗を低減して製造でき、製造されたガラス母材からは伝送損失

カーボンからできている場合には、カーボンが酸化しなくなるので、炉心管の寿命が伸びるとともに、炉心管内を黒鉛粒子が浮遊することがなくなり、ガラス母材から作った光ファイバの低強度部分が減少する。前室を800℃に加熱すること及び10⁻³トルに減圧することが可能である場合、多孔質ガラス体に付着している不純物（金属及び水分など）が前室中で予め取り除かれる。そのため、ガラス母材が一層高純度になるとともに、水などの熱分解によって生じる酸素がなくなるので、カーボン炉心管の寿命がさらに長くなる。

4. 図面の簡単な説明

第1図(a)および(b)は、それぞれシングルモードファイバーおよびマルチモードファイバーの一般的な構造を示す図。

第2図は、クラッド部にフッ素を添加した低分散型ファイバーの構造を示す図。

第3図は、本発明の第1の態様の、光ファイバ用母材の加熱炉の一例を示す概略断面図。

第4図は、本発明の第1の態様の加熱炉の別の

の小さな光ファイバを得ることができる。

炉心管内壁をカーボン層、外壁を炭化ケイ素層とすることで、炉心管を高熱で使用しても、熱的な消耗も腐食性ガスによる消耗も少なく、耐久性に優れることから、経済上の面からも有利である。

内壁にカーボン被覆を設けることでフッ素による石英ガラス炉心管の浸蝕消耗を防止でき、石英ガラス炉心管の耐久性を向上できる。

さらに、特に高温にさらされる炉心管中央部を高純度カーボン製とすることで、多孔質母材を不純物で汚染する恐れがなく、又フッ素系ガス(CF₄、SF₆、SiF₄など)と反応することなく、しかも非常な高温、例えば1800℃以上でも破損する心配がないなど、耐久性を更に改善できる。

加熱炉に前室を設けることにより、加熱雰囲気への大気（作業室の雰囲気）の混入がなくなり、炉心管内の不純物による汚染がなくなる。そのため、母材の劣化が防げるとともに、透明度が向上する。ガラス体の出し入れ時に、炉体を降温させることがないので、炉の稼働率が高い。炉心管が

例の概略断面図、

第5図は、本発明の第2の態様の光ファイバ用母材の加熱炉の概略断面図、

第6図は、本発明の第3の態様の光ファイバ用母材の加熱炉の概略断面図、

第7図は、加圧型加熱炉の概略断面図、

第8図は、大気の混入量を測定した実験に使用した装置の概略図、

第9図は、大気の混入量を示すグラフ、

第10図および第11図は、それぞれ本発明の第4の態様の光ファイバ用母材の加熱炉の概略断面図、

第12図(a)および(b)は、火炎加水分解法により、スタート母材を作製する方法の説明図、

第13図(a)~(c)は、本発明の実施例9~11または実施例13~15で製造されたスタート母材の構造をそれぞれ示す図、

第14図(a)~(c)は、実施例9~11または実施例13~15で製造されたスタート母材にフッ素添加処理を行って得たガラス母材の構造を示す図、

第15図は、カーボン炉芯管の重量減少を示すグラフ、

第16図は、光ファイバの引張試験の結果を示すグラフ、および

第17図は、実施例16の加熱処理温度と得られた光ファイバの屈折率差 $\Delta n(F)$ の関係を示すグラフ。

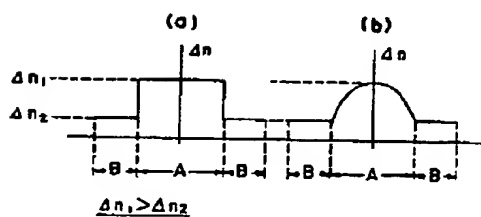
- 1…スート母材、 2…支持棒、
3…炉芯管、 4…発熱体、
4'…断熱材、 5…炉本体、
6…不活性ガス導入口、7…雰囲気ガス導入口、
8…雰囲気ガス出口、 9…ポンプ、
11…前室、 12…ヒータ、
13…ポンプ、 14…前室ガス出口、
15…前室バージガス入口、16…間仕切り
31…カーボン炉芯管本体、
32…炭化ケイ素被覆層、
31'…炭化ケイ素炉芯管本体、
32'…カーボン被覆層、33…カーボン層、

- 34…炉芯管上部、 35…炉芯管中央部、
36…炉芯管下部、
41…多重管バーナー、
101…炉芯管、
102…バージガス入口、103…ガス採取管、
104…酸素濃度測定装置、
105…ポンプ。

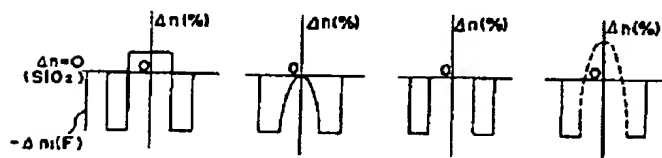
特許出願人 住友電気工業株式会社

代理人 弁理士 青山 保 ほか1名

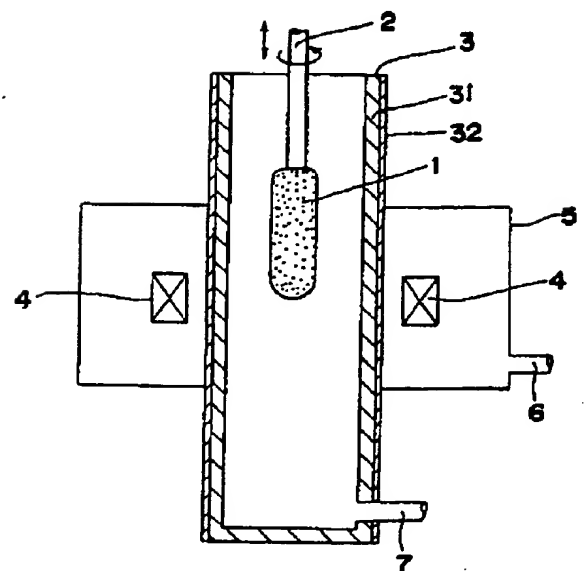
第1図



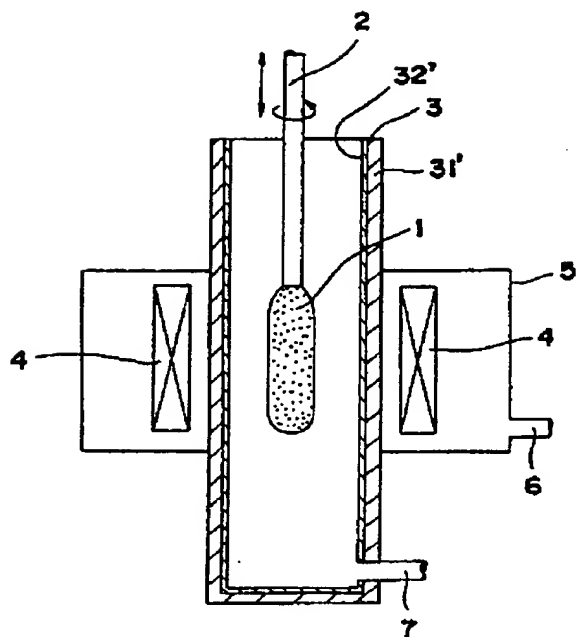
第2図



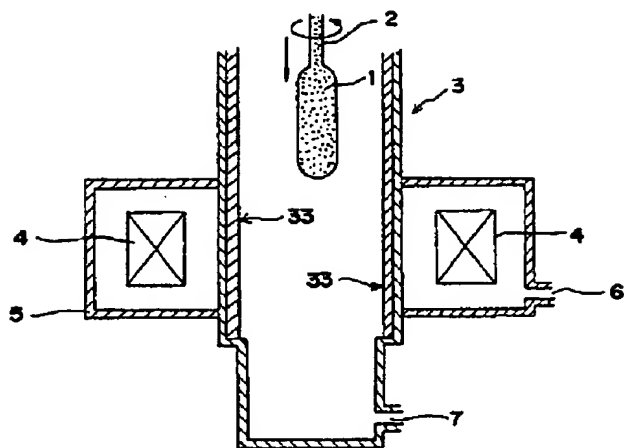
第3図



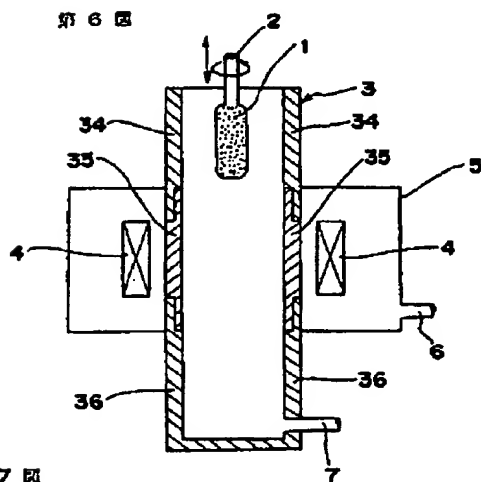
第4図



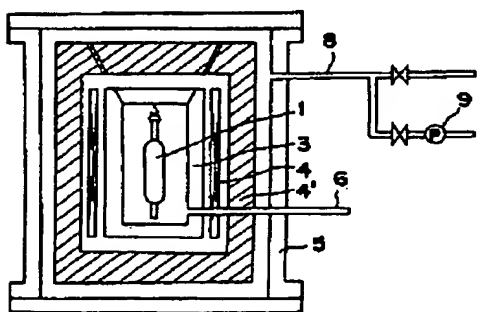
第5図



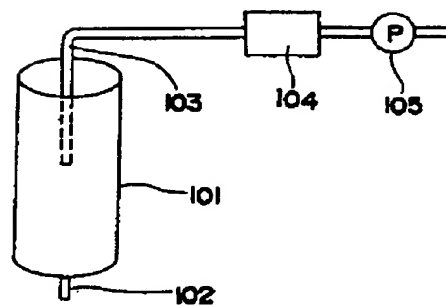
第6図



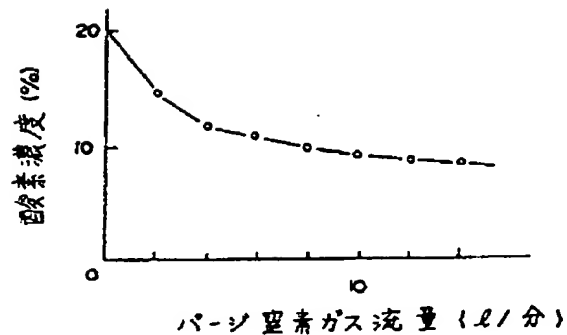
第7図

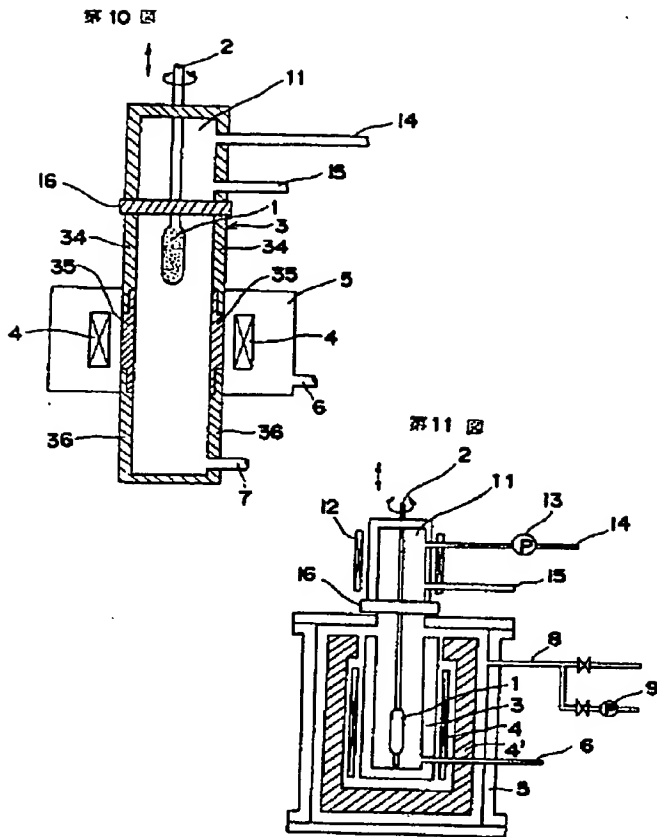


第8図

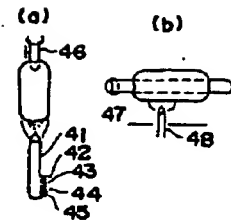


第9図

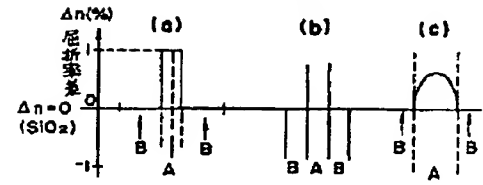




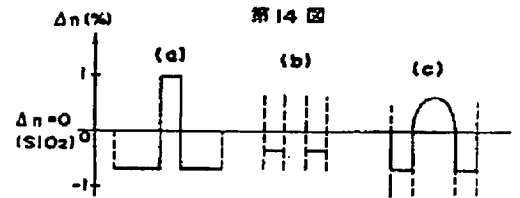
第12図



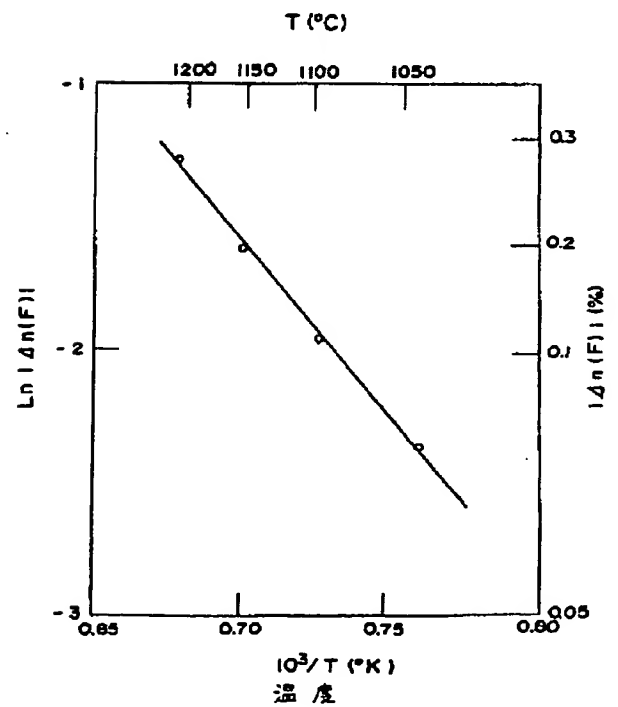
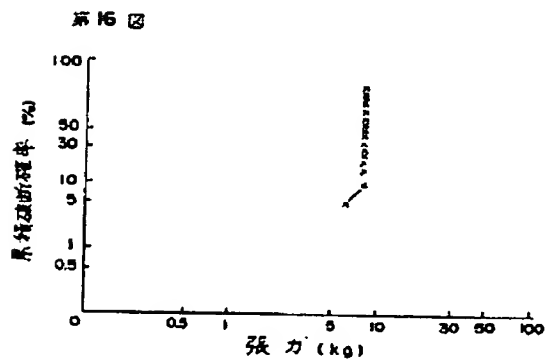
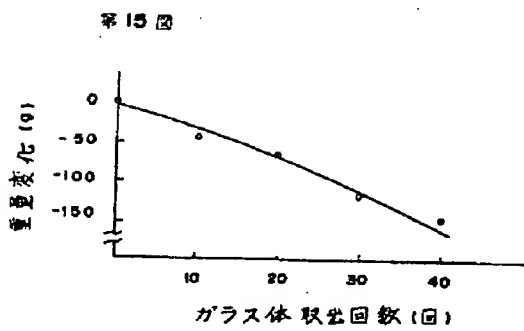
第13図



第14図



第17図



第1頁の続き

優先権主張

- ⑧昭62(1987)2月16日⑧日本(J P)⑩特願 昭62-34771
- ⑨昭62(1987)2月16日⑨日本(J P)⑩特願 昭62-34772
- ⑪昭62(1987)6月11日⑪日本(J P)⑩特願 昭62-144035
- ⑫昭62(1987)6月15日⑫日本(J P)⑩特願 昭62-148769